

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

WEST

☐ Generate Collection

L47: Entry 285 of 403

File: DWPI

Jul 25, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-290623  
DERWENT-WEEK: 199538  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aq. ink compsn. for writing tools, which allows smooth writing - has coloured resin particles of styrene! acrylonitrile! copolymer as colouring matter, specific water soluble high boiling point organic solvent, and water

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
PENTEL KK	PENL

PRIORITY-DATA: 1993JP-0348725 (December 27, 1993)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07188600 A	July 25, 1995		005	C09D011/16

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 07188600A	December 27, 1993	1993JP-0348725	

INT-CL (IPC): C09 D 11/02; C09 D 11/16; C09 D 125/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07188600A  
BASIC-ABSTRACT:

Aq. ink compsn. comprises coloured resin particles of styrene-acrylonitrile copolymer as the colouring matter, a water soluble high b.pt. organic solvent which can plasticise the resin particles, and water.

In an example an ink compsn. comprised 35.0 pts.wt. Lumicol NKW-3604 (RTM: orange colour pigment of styrene acrylonitrile copolymer coloured with mixture of C.I. basic yellow 40, C.I. basic violet 11 and C.I. basic red 1.1, having 36 wt.% solid content), 15.0 pts.wt. glycerol, 49.49 pts.wt. water, 0.5 pts.wt. Proksel GXL (RTM: anit-mould), and 0.01 pts.wt. Eftop EF122C (RTM: fluorine surfactant).

USE - The ink compsn. is suitable for writing tools, esp. those having fibre made or foamed urethane made pen tips.

ADVANTAGE - The aq. ink compsn. allows smooth writing without scratches or thinning even after being kept in the open air for long periods.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AQUEOUS INK COMPOSITION WRITING TOOL ALLOW SMOOTH WRITING COLOUR RESIN PARTICLE POLYSTYRENE POLYACRYLONITRILE COPOLYMER COLOUR MATTER SPECIFIC WATER SOLUBLE HIGH BOILING POINT ORGANIC SOLVENT WATER

DERWENT-CLASS: A14 A84 G02

CPI-CODES: A04-C04B; A08-S02; A12-D05B; G02-A04A;

## ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 017 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-188600

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/16	PUC			
11/02	PTL			
// C 0 9 D 125/12	PFB			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-348725	(71)出願人	000005511 べんてる株式会社 東京都中央区日本橋小網町7番2号
(22)出願日	平成5年(1993)12月27日	(72)発明者	高橋 博 茨城県新治郡玉里村上玉里2239-1 べん てる株式会社茨城工場内
		(72)発明者	西川 武男 茨城県新治郡玉里村上玉里2239-1 べん てる株式会社茨城工場内
		(72)発明者	渡辺 一久 茨城県新治郡玉里村上玉里2239-1 べん てる株式会社茨城工場内

(54)【発明の名称】 水性インキ

(57)【要約】

【構成】 スチレンとアクリロニトリルとの共重合物の粒子を染料で着色した着色材1〜50重量%と、グリセリン、ジエチレングリコール、チオジグリコールなどの前記スチレンとアクリロニトリルとの共重合物を可塑化することのできる水溶性高沸点有機溶剤0.5〜30重量%と、水とを少なくとも含むもの。

【効果】 ペン先よりのインキ吐出がよく、にじみが少なく、しかもペン先耐乾燥性が良好である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂粒子を着色した着色材と、水溶性高沸点有機溶剤と、水とより少なくともなる水性インキにおいて、前記樹脂粒子がスチレンとアクリロニトリルとの共重合体であり、前記水溶性高沸点有機溶剤が前記スチレンとアクリロニトリルとの共重合体に対して可塑化能を有するものであることを特徴とする水性インキ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、筆記具の水性インキに関する。特に繊維製や連続気泡を形成した発泡ウレタン製といった柔らかいペン先を有する筆記具において、インキ吐出が良好であって筆跡にかすれが生じにくく、更に、キャップを外した状態で長時間放置しても筆跡がかすれにくい水性インキに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、繊維や連続気泡を形成した発泡ウレタンなどで形成されたペン先を有する筆記具に使用されている水性インキは、着色材として水溶性染料と水溶性有機溶剤と水とを少なくとも含むものであって、ペン先の毛細管をスムーズに通過し、筆記速度が早くてもかすれないよう粘度を低く（1.2～3.5cps）設定している。ところが、このような水性インキは、筆跡がにじみやすいという問題を有している。この問題を解決するために、インキの表面張力を高くしたり、筆記具のペン先やインキ吸蔵体の毛細管力を強くしてインキ吐出量を少なくするよう調節することがなされるが、この場合、かすれが発生しやすくなり、かすれとにじみの両者を充分満足することはできなかった。

【0003】一方、近年においては、着色材として、カーボンブラックやフタロシアニンブルー、酸化チタンなどといった顔料も使われるようになった。この顔料を用いたインキは、上記染料インキと異なり、粘度が低くてもにじむことが少ないインキではあるが、着色材である顔料が経時的に沈降するという傾向がある。このため、ペン先を上向けにして保存したものは筆跡の濃度が低下し、下向けにして保存したものは濃度が向上してしまい、筆跡の濃度が不安定になるという問題が発生しやすい。この問題を解決するために、一般の顔料に比較して比重の小さな樹脂粒子を着色したものを着色材として使用することが試みられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、キャップを外した状態で放置しておくと、ペン先部でインキが乾燥し、前記樹脂粒子が硬い皮膜を作りインキの吐出を抑制するので、筆跡がかすれてしまうという現象としては従来のインキと同様であるが、原因が異なった問題が発生した。そこで本発明は、インキ吐出が良好であって筆跡にかすれが生じにくく、更に、キャップを外した状態で長時間放置しても筆跡がかすれにくい水性インキを提供

することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、樹脂粒子を着色した着色材と、水溶性高沸点有機溶剤と、水とより少なくともなる水性インキにおいて、前記樹脂粒子がスチレンとアクリロニトリルとの共重合体であり、前記水溶性高沸点有機溶剤が前記スチレンとアクリロニトリルとの共重合体に対して可塑化能を有するものであることを特徴とする水性インキを要旨とする。

【0006】本発明に用いる着色材は、樹脂粒子を染料で着色したものである。樹脂粒子は、スチレンとアクリロニトリルとの共重合体である。この樹脂粒子は、スチレンとアクリロニトリルとを乳化重合することによって得られる球状粒子であって、その粒子径は、0.05～0.3μmのものが好ましい。上記樹脂粒子を着色する染料は、例えば、C.I.ダイレクトレッド2、C.I.ダイレクトイエロー27等の直接染料、C.I.アシッドレッド87、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドイエロー23、C.I.アシッドレッド92、C.I.アシッドブラック2等の酸性染料、C.I.ベーシックブルー45、C.I.ベーシックレッド1、C.I.ベーシックレッド1:1、C.I.ベーシックバイオレット1、C.I.ベーシックバイオレット7、C.I.ベーシックバイオレット11、C.I.ベーシックイエロー40等の塩基性染料、C.I.ソルベントイエロー44等の油溶性染料などが挙げられる。上記樹脂粒子を、上記染料で着色するには、樹脂粒子を合成する前段階で単量体に染料を反応させたり、重合中に染料を反応させたり、混合したり、合成後に反応又は染着したりして得ることができる。スチレンとアクリロニトリルとの共重合体よりなる樹脂粒子を染料で着色したものの市販品の一例を挙げると、ルミコールNKW-3002（緑色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC.I.ベーシックイエロー40及びC.I.ベーシックブルー45で着色したもの）、同NKW-3004（橙色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC.I.ベーシックイエロー40、C.I.ベーシックバイオレット11及びC.I.ベーシックレッド1:1で着色したもの）、同NKW-3005（黄色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC.I.ベーシックイエロー40で着色したもの）、同NKW-3007（桃色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC.I.ベーシックバイオレット11及びC.I.ベーシックレッド1:1で着色したもの）、同NKW-3008（水色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC.I.ベーシックブルー45で着色したもの）、同NKW-3077（紫色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC.I.ベーシックバイオレット7で着色したもの）、同NKW-3602（緑色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC.I.ベーシックイエロー40及びC.I.ベーシ

3

ックブルー45で着色したもの)、同NKW-3604 (橙色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC、I、ベーシックイエロー40、C、I、ベーシックバイオレット11及びC、I、ベーシックレッド1:1で着色したもの)、同NKW-3605 (黄色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC、I、ベーシックイエロー40で着色したもの)、同NKW-3607 (桃色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC、I、ベーシックバイオレット11及びC、I、ベーシックレッド1:1で着色したもの)、同NKW-3608 (水色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC、I、ベーシックブルー45で着色したもの)、同NKW-3677 (紫色顔料、スチレン-アクリロニトリル共重合物をC、I、ベーシックバイオレット7で着色したもの) (以上、日本蛍光化学(株)製)、コスモカラーS-1000Fシリーズ(東洋ソーダ(株)製)などが挙げられる。これらは1種又は2種以上混合して使用することができる。その使用量は水性インキ全量に対して1~50重量%が好ましい。1重量%より少ないと筆跡として濃度が十分であるとは言えず、50重量%より多いとインキの粘度が高くなり、インキ吐出が低下する傾向にある。

【0007】水溶性高沸点有機溶剤は、スチレンとアクリロニトリルとの共重合物の粒子による硬い皮膜の形成を防止するために用いるものであって、スチレンとアクリロニトリルとの共重合物に対して可塑性能を有するものを用いる。具体的には、グリセリン、ジエチレングリコール、チオジグリコール、プロピレングリコール、セロソルブアセテート等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上混合して使用でき、その使用量は水性インキ全量に対して0.5~30重量%が好ましい。0.5重量%以下では可塑性能が弱く筆跡かすれに対する効果が低い場合があり、30重量%以上では水性インキの粘度が高くなりインキ吐出が悪くなる。

【0008】本水性インキの粘度は、使用する筆記具の構造(例えば、ペン先の種類やペン先の毛細管の大きさなど)によっても異なるが、3.5cps(測定条件:25±1℃、B型粘度計、BLロータ、60rpm)以下が好ましい。

【0009】水は主溶剤として使用する。使用量は水性インキ全量に対して40~95重量%が好ましい。

\*

4  
\*【0010】また、上記必須成分の他にも種々の物質を用いることができる。例えば、フルオロアルキルスルホン酸誘導体などの弗素系界面活性剤を併用すると、特にインキの吐出が良好になる。これは、前記弗素系界面活性剤により、繊維やウレタンなどよりなるペン先の毛細管の壁面に対する、インキ中のスチレンとアクリロニトリルとの共重合物よりなる樹脂粒子を染料で着色した着色材の滑りが良くなり、インキ吐出が良くなるためであって、その使用量は、0.005~0.03重量%が好ましい。前記弗素系界面活性剤の市販品の一例を挙げると、エフトップEF102、同EF103、同EF104、同EF105、同EF112、同EF121、同EF122A、同EF122B、同EF122C、同EF123A、同EF123B、同EF124、同EF126、同EF127、同EF132、同EF204、同EF302、同EF700(以上、新秋田化成(株)製)、フタージェント100、同110(以上、(株)ネオス製)などが挙げられる。

20 【0011】更に、多糖類、尿素、エチレン尿素またはこれらの誘導体などの公知の湿潤剤や、ベンズチアゾリン系やオマジン系の防腐剤、防黴剤、ベンゾトリアゾールなどの防錆剤、アルカリ剤、香料、消泡剤、光沢付与剤、補色用の染料など種々の添加剤や、水溶性天然高分子物質及び水溶性合成高分子物質などの添加剤を目的や必要に応じて単独または組み合わせて適宜用いることが出来る。

【0012】

30 【作用】本発明に係る水性インキに用いている水溶性高沸点有機溶剤は、着色材の樹脂粒子であるスチレンとアクリロニトリルとの共重合物を可塑性化することにより、キャップをはずしたまま放置したときにペン先に生成する皮膜を柔らかいものとし、筆記の筆圧により皮膜が簡単に破れ筆記できるという作用を有している。また、キャップをはずしたまま放置した条件が過酷であり、万一筆跡にかすれが発生したとしても、前記水溶性高沸点有機溶剤によって可塑性化された皮膜は、再キャップすることによりインキ中の主溶剤である水を素早く吸収し、短時間で筆記が可能となる。

【0013】

【実施例】以下、実施例、比較例を示す。

\* 実施例1

ルミコールNKW-3604 (スチレン-アクリロニトリル共重合物をC、I、ベーシックイエロー40、C、I、ベーシックバイオレット11及びC、I、ベーシックレッド1:1で着色した橙色顔料、日本蛍光化学(株)製、固形分36重量%)	35.0重量部
グリセリン	15.0重量部
水	49.49重量部
アロクセルGXL (防黴剤、英国、ICI社製)	0.5重量部
エフトップEF122C (弗素系界面活性剤:新秋田化成(株)製)	0.01重量部

5

6

上記各成分を配合し、攪拌機で2時間攪拌して橙色の水  
性インキを得た。

## 【0014】比較例1

実施例1において、グリセリンの代わりに同量のエチレ\*

ルミコールNKW3602 (スチレン-アクリロニトリル共重合物をC. I.	
ベーシックイエロー40及びC. I. ベーシックブルー45で着色した緑色顔料	
、日本蛍光化学(株)製、固形分36重量%)	10.0重量部
ジエチレングリコール	15.0重量部
水	74.285重量部
ベンズトリアゾール(防錆剤)	0.2重量部
アロクセルGXL	0.5重量部
エフトップEF122C (弗素系界面活性剤: 新秋田化成(株)製)	0.0
15重量部	

上記各成分を配合し、攪拌機で2時間攪拌して緑色の水  
性インキを得た。

## 【0016】比較例2

実施例2において、ジエチレングリコールの代わりにメ\*

ルミコールNKW3607 (スチレン-アクリロニトリル系高分子をC. I.	
ベーシックバイオレット11及びC. I. ベーシックレッド1:1で着色した桃	
色顔料、日本蛍光化学(株)製、固形分36重量%)	30.0重量部
グリセリン	3.0重量部
チオジグリコール	15.0重量部
水	51.4重量部
アロクセルGXL	0.5重量部
ウォーターレッド#2 (赤色酸性染料、オリエント化学工業(株)製)	0.
1重量部	

上記各成分を実施例1と同様になして桃色の水性インキ  
を得た。

## 【0018】比較例3

実施例3において、グリセリン及びチオジグリコールの  
代わりに水を使用した以外、すべて実施例3と同様にな  
して桃色の水性インキを得た。

【0019】上記、実施例1〜3及び比較例1〜3で得  
た水性インキを市販のウレタン製ペン先を有する筆ペン  
(ぺんてる筆ペン、製品符号SF15、ぺんてる(株)★

\*ングリコールを使用した以外、すべて実施例1と同様に  
なして橙色の水性インキを得た。

## 【0015】実施例2

※チルセロソルブを使用した以外、すべて実施例2と同様  
になして緑色の水性インキを得た。

## 【0017】実施例3

★製)に充填し試験試料とする。上記試験試料について、  
キャップを外したまま放置した後、ペン先耐乾燥性及び  
ペン先復元性について筆跡のかすれを評価項目として試  
験を行なった。また、上記水性インキについて筆跡のに  
じみ試験を行ない、インキ粘度を測定した。試験の結果  
を表1に示す。

## 【0020】

## 【表1】

	試験1	試験2	試験3	試験4 (mm)	試験5 (cps)
実施例1	○	○	○	3.0	2.5
実施例2	○	○	○	3.2	3.2
実施例3	○	○	○	3.5	3.0
比較例1	○	×	△	4.0	2.4
比較例2	○	×	×	4.3	3.0
比較例3	○	×	×	5.0	1.5

【0021】試験1(筆記試験): 試料を組立後、上質  
紙に長さ約10cmの直線を3秒間で5本引き、筆跡を  
観察した。

☆○: 5本ともかすれなし

△: 2本目にかすれ有り

☆50 ×: 1本目からかすれあり

【0022】試験2（ペン先耐乾燥性）：試料を組立後、温度 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 5\%$ の条件下にキャップを取り除いた状態で1時間横向放置し、その後、上質紙に筆記したときの筆跡の状態を観察した。

○：良好に筆記できる

△：ややかすれ気味ではあるが十分に筆記できる

×：筆記できない

【0023】試験3（ペン先復元性）：試料を組立後、温度 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 5\%$ の条件下にキャップを取り除いた状態で6時間横向放置し、強制的に筆跡にかすれを生じさせる。この試料にキャップを挿着し、24時間横向放置する。その後、上質紙に筆記し、筆跡の状態を観察した。

○：良好に筆記できる

△：ややかすれ気味ではあるが十分に筆記できる

×：筆記できない

【0024】試験4（筆跡のにじみ）：東洋汙紙NO2にペン先を付けて5秒後のインキの広がった大きさを直径で測定した（5箇所平均）。

【0025】試験5（インキ粘度）：B形粘度計、BLアダプターを使用し、回転数60rpmにて、温度 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で測定した。

【0026】

【発明の効果】本発明の水性インキは、筆記具、特に繊維や発泡ウレタンで作られたペン先を有する筆記具に於て、インキ吐出が良好であって筆跡かすれが生じ難く、更に、キャップを外した状態で長時間放置しても筆跡のかすれが発生しにくい水性インキである。尚、本発明の水性インキは、繊維や発泡ウレタンで作られたペン先を有している筆記具以外、その他の筆記具用インキ及びインキジェット用や記録液としても好適に使用できる。

D88 ; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D83 F12 ; H0022 H0011 ; S9999  
S1456\*R ; P1741 ; P0088 ; P0157 Polymer Index [1.2] 017 ; ND01 ; Q9999 Q8242 Q8173  
Polymer Index [1.3] 017 ; D01 ; A999 A475 ; B9999 B5572\*R ; B9999 B3521 B3510 B3372 ;  
A999 A384 ; A999 A760 Polymer Index [2.1] 017 ; P1592\*R F77 D01 ; S9999 S1309\*R Polymer  
Index [2.2] 017 ; ND01 ; Q9999 Q8231 Q8173

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-130842